M. v. Smoluchowski. Überreicht vom Verfasser.

Zur Theorie der Zustandsgleichungen.

Von

M. v. Smoluchowski.

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik.

Vierte Folge. Band 48.

1915.



Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

Rev. IX. 1915

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Wien, W., Über die Gesetze der Wärmestrahlung. Nobel-Vortrag, gehalten am 11. Dez. 1911 in Stockholm. 21 Seiten. 1912. M. 1.—.

Bryk, Otto. Entwicklungsgeschichte der reinen und angewandten Naturwissenschaft im XIX. Jahrhundert. I. Band: Die Naturphilosophie und ihre Überwindung durch die erfahrungsgemäße Denkweise (1800—1850). XL, 655 Seiten. 1909. M. 15.—, geb. M. 16.—.

Literarisches Zentralblatt für Deutschland: Hier liegt eins jener monumentalen Werke vor, die man in einer kurzen Anzeige unmöglich würdigen kann. Es ist die Absicht des Verfassers, den einzigartigen Entwicklungsgang der gegenwärtigen Naturforschung in einheitlichem geschichtlichen Bilde darzustellen. Der gewaltige Stoff ist in zwei größere Bände aufgeteilt, die dazu bestimmt sind, die zwei aufeinanderfolgenden Richtungen in der naturwissenschaftlichen Tätigkeit des 19. Jahrhunderts gegeneinander abzugrenzen. Der hier vorliegende erste Band reicht bis zur Entdeckung der Krafteinheit durch Robert Mayer und Helmholtz und zeigt die größte Höhe, zu der sich die Naturforschung während ihres Kampfes gegen die lang nachwirkenden Einflüsse des rein begrifflichen, erfahrungsarmen Denkens aufschwingt. Nach Erscheinen des zweiten Bandes soll auf das hochbedeutsame Werk, mit dem sich nur etwa Whewells und Apelts Schriften vergleichen lassen, ausführlich eingegangen werden.

Zeeman, P., Magnetooptische Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der magnetischen Zerlegung der Spektrallinien. Deutsch von Dr. Max Iklé. XI, 242 Seiten mit 74 Abbildungen im Text und 8 Lichtdrucktafeln. 1914. M. 8.—, geb. M. 9.—.

Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht: Das Werk enthält im weitesten Sinne das Gebiet, in welchem Zeeman seine epochemachenden Forschungen angestellt hat. Da diese erst durch das hohe Auflösungsvermögen der modernen Spektroskope ermöglicht wurden, so ist es sehr dankenswert, daß die entsprechenden Apparate von Rowland, Michelson, Fabry und Perot eingehend beschrieben werden. Außer der ausführlichen Darstellung des Zeeman'schen Phänomens in allen seinen Formen gibt der Verfasser auch einen Einblick in die Gebiete, die eng mit der magnetischen Auflösung der Absorptionslinien verknüpft sind: die magnetische Drehung der Polarisationsebene und die magnetische Doppeldrehung. In einem besonderen Kapitel wird angezeigt, wie die magnetische Auflösung der Spektrallinien auch ein Licht wirft auf die Konstitution der Atome. Sehr dankenswert ist das Literaturverzeichnis, das nicht nur die Abhandlungen Zeemans, sondern auch alle anderen in den verschiedenen Ländern von 1896 bis 1913 in diesem Gebiet erschienenen Arbeiten enthält. Das Werk ist für den Fachmann von höchstem Interesse; wegen der leichtverständlichen Darstellung ist es auch zur Einführung in dieses immer wichtiger werdende Gebiet der Physik durchaus geeignet.

Jahrbuch der drahtlosen Telegraphie und Telephonie sowie des Gesamtgebietes der elektromagnetischen Schwingungen. Unter Mitarbeit von vielen Gelehrten und unter bes. Mitwirkung von Prof. Dr. J. Zenneck, herausgegeben von Dr. G. Eichhorn. Preis des Bandes von 6 Heften. M. 20.—.

Das Jahrbuch bringt theoretische und praktische Arbeiten über die Anwendung der drahtlosen Telegraphie und zwar nicht nur Originale, sondern auch kritische Besprechungen in- und ausländischer Patente, Sammelberichte und Beschreibungen von technischen Ausführungen und Anlagen, alles mit absoluter Objektivität. Band X ist im Erscheinen begriffen.

Nairz, Otto, Einführung in die Elektrotechnik. Unter Zugrundelegung der Vorlesungen Prof. Slabys. VIII, 415 Seiten mit 351 Abbildungen im Text. 1913. M. 10.—, geb. M 11.—.

Das vorliegende, elementar gehaltene Lehrbuch der Elektrotechnik ist aus den Vorlesungen entstanden, welche der Verfasser im ministeriellen Auftrag als Vertreter seines beurlaubten Chefs, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Dr.-Ing. Adolf Slaby, während 3½ Semester an der Königl. Technischen Hochschule Berlin halten durfte. Die Unterlagen hierzu rühren zum größten Teile von Slaby selbst her, teils aus Niederschriften, die der Verfasser während seiner Vorträge machte, teils nach den Konzepten derselben, welche der Dahingegangene ihm zum Zwecke der Veröffentlichung zur Verfügung stellte. An der Korrektur des Manuskriptes hat er sich sogar selbst beteiligt.

Der Verfasser hat sich bei der Niederschrift eng an die ungemein pädagogische Lehrkunst Slabys gehalten und das Werk dürfte daher nicht nur den vielen Schülern Slabys hochwillkommen sein, sondern sich auch sonst als eine elementare Einführung in die Elektrotechnik bewähren.

Lodge, Sir Oliver. Radioaktivität und Kontinuität. Zwei Vorträge: I. Die Entdeckung der Radioaktivität und deren Einfluß auf die Entwicklung der Physikalischen Wissenschaft. Becquerel Gedächtnisrede, gehalten am 17. Oktober 1912 vor der Chemical Society. — II. Kontinuität. Eröffnungsrede, gehalten auf der Versammlung der British Association zu Birmingham 1913. IV, 217 Seiten. 1914. M. 5 —, geb. M. 6.—.

Diese beiden Vorträge des großen englischen Physikers behandeln Fragen, die weit über den Kreis der Fachgenossen hinaus das lebhafteste Interesse für sich in Anspruch nehmen müssen. Im ersten Vortrag legt der Verfasser dar, wie die Entdeckung der Radioaktivität auf unser naturwissenschaftliches Denken bestimmend wirkt. Im zweiten Vortrag legt der Verfasser sein physikalisches Glaubensbekenntnis ab. Sicherlich werden die interessanten Ausführungen des Verfassers und seine vielseitigen Darlegungen Anhänger und Gegner in gleichem Maße fesseln und anregen.

6. *Zur Theorie der Zustandsgleichungen;*
von M. v. Smoluchowski.

von M. v. Smoluchowski.

Unter obigem Titel hat M. B. Wagner in diesen Annalen eine Arbeit[1]) veröffentlicht, deren Hauptzweck der Nachweis ist, daß van der Waals, Boltzmann, Kuenen und alle anderen Autoren, welche die Wirkung der molekularen Anziehungskräfte durch Einführung eines inneren Druckes a/v^2 ersetzten, in einem Irrtum befangen waren, indem sich bei korrekter Berechnung unter den van der Waalsschen Voraussetzungen vielmehr eine Zustandsgleichung von der Gestalt:

$$(1) \qquad p\,v = r\,T\,e^{-\frac{f(v)}{r\,T}}\left[1 + \frac{b}{v}\,e^{-\frac{f(v)}{r\,T}} + \ldots\right]$$

ergebe. Insbesondere richtet sich die Spitze jener Ausführungen gegen Boltzmann, welcher bei seinen Bestrebungen, die Ableitung der van der Waalsschen Gleichung in möglichst präziser Form zu geben, gewisse Fehler begangen haben soll.

Nun glaube ich, daß diese schweren Vorwürf· auf Mißverständnisse zurückzufüren sind, und daß die herkömmliche Auffassung vollkommen zu Recht besteht. Gewisse, bei der Bgründung jener Gleichung zutage tretende Schwierigkeiten verdienen aber vielleicht tatsächlich eine eingehendere Analyse, als meistens üblich ist, und deshalb scheint es mir nützlich, die Sachlage behufs Klarlegung der Einwände Wagners in möglichst einfach·r Weise kurz auseinanderzusetzen.

Um das Wesentliche hervortreten zu lassen, seien von vornherein Punktmoleküle angenommen, wodurch die Eigenvolum-Korrektion wegfällt. Als Druck des Gases ist nun nach Wagner die Bewegungsgröße anzusehen, welche die Molekularstöße auf eine unendlich dünne Wand übertragen, welche das Gas gegen den leeren Raum abgrenzt; somit ist in bekannter Weise der Druck:

$$(2) \qquad p = \frac{n_w\,m\,\overline{c^2}}{3},$$

1) M. B. Wagner, Ann. d. Phys. 45. p. 1169. 1914.

wobei n_w die Molekülzahl bedeutet, welche in der unmittelbar der Wand anliegenden Schicht pro Volumeinheit enthalten ist. Letztere Molekülzahl ist aber nicht mit der im Inneren des Gasraumes (Wagners „Stoffkern") pro Volumeinheit entfallenden Zahl n_0 identisch, da die Gasdichte in den Grenzschichten mit Annäherung an die Wand abnimmt. Und zwar ist zufolge des bekannten Boltzmannschen $e^{-2h\chi}$-Satzes die Molekülzahl in der Entfernung x von der Wand:

$$(3) \qquad n(x) = n_0 \, e^{-2h\int\limits_x^\infty F(\xi)\,d\xi},$$

wo $F(\xi)$ die nach dem Gasinneren gerichtete Resultante der Kohäsionskräfte bedeutet, welche auf ein im Abstande ξ von der Wand befindliches Molekül seitens der übrigen Gasmoleküle ausgeübt werden. Führt man für die zum Transport eines Moleküls vom Inneren an die Wand erforderliche Arbeit die Abkürzung ein:

$$\int\limits_0^\infty F(\xi)\,d\xi = A,$$

so geht also (2) mit Rücksicht auf (3) und die Relationen

$$c^2 = 3\,r\,T, \quad 2\,h = \frac{N}{R\,T}$$

über in

$$(4) \qquad p = \frac{r\,T}{v}\,e^{-\frac{N}{R\,T}A}.$$

Soweit ist also Wagners Ableitung[1]) ganz richtig, aber unbegründet ist dessen Ansicht, daß A bloß eine Funktion des spezifischen Volums v sei, da ja die Kräfte $F(\xi)$ im allgemeinen von der Molekülverteilung in den Wandschichten, also der Veränderlichkeit der $n(\xi)$ abhängen und letztere durch die in h enthaltene Temperatur mit bestimmt wird.

Betrachten wir diese Verteilung etwas näher. Durch Differentiation von (3) erhält man

$$(5) \qquad \frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x} = 2\,h\,F(x),$$

was mit der aerostatischen Grundgleichung identisch ist. Nun läßt sich $F(x)$ in die Anziehungskräfte zerlegen, welche das

1) Unsere Bezeichnungsweise weicht etwas von jener Wagners ab und schließt sich mehr an Boltzmann an.

in x befindliche Molekül seitens der in verschiedenen Entfernungen ξ von der Wand befindlichen Gasschichten (von der Dicke $d\xi$) erfährt. Dieselben lassen sich in der Form $n(\xi)\ \Psi(\xi - x)\, d\xi$ ausdrücken, wo die Funktion Ψ bloß von der Gestalt des Kraftgesetzes abhängt; dieselbe ist natürlich eine unpaare Funktion und muß im Sinne der Boltzmannschen Voraussetzungen als in einem relativ großen Wirkungsbereich[1]) $|\xi - x| < \varrho_2$ wenig veränderlich, aber für makroskopische Entfernungen als verschwindend klein von hoher Größenordnung angenommen werden. Die Verteilung der Moleküle ist also durch die Differential-Integralgleichung bestimmt:

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} = 2h\int_0^\infty n(\xi)\ \Psi(\xi - x)\, d\xi\,. \tag{6}$$

Ohne in eine genauere Analyse derselben einzugehen, kann man ein für unseren Zweck genügendes Resultat ableiten, indem man mit n multipliziert und nach dx zwischen den Grenzen Null und x integriert, wodurch sich ergibt:

$$n(x) - n_w = 2h\int_0^x\int_0^\infty n(x)\, n(\xi)\ \Psi(\xi - x)\, dx\, d\xi\,. \tag{7}$$

Nun verschwindet aber offenbar die Resultierende der Kohäsionskräfte aller zwischen 0 und x gelegenen Moleküle infolge der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung:

$$\int_0^x\int_0^x n(x)\, n(\xi)\ \Psi(\xi - x)\, dx\, d\xi = 0$$

und es verbleibt:

$$n(x) - n_w = 2h\int_0^x\int_x^\infty n(x)\, n(\xi)\ \Psi(\xi - x)\, dx\, d\xi\,. \tag{8}$$

Verlegt man jetzt den Punkt x ins Innere des Gases, wo die gleichförmige Dichte n_0 herrscht, so wird

$$n_w = n_0 - 2h\, n_0^2\, a\,,$$

---

1) Boltzmann verlangt bekanntlich, daß der Bereich ϱ_2 groß sei im Verhältnis zum mittleren Molekularabstand. Eine noch etwas weiter gehende Bedingung erhält man, wenn die zufälligen Dichteschwankungen des Gases berücksichtigt werden. Vgl. M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, p. 626. 1904. In Wirklichkeit dürften diese Voraussetzungen wohl nicht zutreffen.

indem das Doppelintegral

$$\int_0^x \int_x^\infty \Psi(\xi - x)\, dx\, d\xi = \alpha \tag{9}$$

gesetzt wird, was in (2) eingesetzt, unter Benutzung der Abkürzung $\alpha / m^2 = a$ die übliche Formel ergibt:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{r\,T}{v}\,. \tag{10}$$

Dieselbe bleibt also im Gegensatz zu Wagners Behauptung auch in der strengen Theorie gültig, welche der Veränderlichkeit der Dichte in den Grenzschichten Rechnung trägt. Da dieselbe mit (4) nicht in Widerspruch stehen kann, läßt sich nun umgekehrt für die Arbeit A die Beziehung ableiten:

$$A = -\frac{R\,T}{N} \log\left(1 - \frac{a}{v\,r\,T}\right). \tag{11}$$

Die Richtigkeit der Gleichung (10) läßt sich übrigens in ganz einfacher Weise auch folgendermaßen beweisen. Im Gleichgewichtszustand muß die seitens eines Gases von bestimmter Dichte auf den Flächeninhalt der umgebenden Wände ausgeübte Kraft aus thermodynamischen Gründen unabhängig sein von der Art der Wand, wie auch Wagner am Schlusse seiner Arbeit ausführt. Denken wir uns also eine Wand von erheblicher Dicke und von genau derselben Dichte und Molekularkraft, wie jene des Gases, so daß die Wand in bezug auf die von ihr ausgeübten Anziehungskräfte durch jenes Gas ersetzbar sei.

Dann bleibt die Gasdichte in den Wandschichten gleich jener im Inneren; also steht die Wand unter der Wirkung der Stoßkräfte: $\frac{n_0\, m\, c^2}{3}$ und der entgegengesetzten, vom Gase ausgehenden Kohäsionskräfte, deren Resultante offenbar dem Quadrat der Dichte proportional ist, sonst aber nur von der Form des Kraftgesetzes abhängt [entsprechend dem Doppelintegral in (9)]. Dies ergibt sofort die Formel (10).

Boltzmann setzt sich allerdings über die Schwierigkeiten, welche die Behandlung der Grenzschichten mit sich bringt, kurz hinweg, doch scheint mir seine auf der Benutzung des Virials beruhende Ableitung[1]) im Gegensatz zu Wagners An-

---

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 152. 1898.

sicht ebenfalls ganz einwandfrei zu sein. Wird nämlich das Virial in der Form $\Sigma (xX + yY + zZ)$ angewendet, so gibt allerdings das Innere des Gases (der Stoffkern) keinen Beitrag zu diesem Ausdruck, und es bleiben als ausschlaggebend gerade nur die durch veränderliche Dichte charakterisierten Wandschichten übrig.

Verwendet man dasselbe dageg n in der Form $\Sigma r f(r)$, so summieren sich die betreffenden Beiträge der Moleküle des Stoffkernes, und die Wandschichten kommen als verschwindend dünn gar nicht in Betracht — das ist eben der ganze Vorteil dieser von Boltzmann angenommenen Berechnungsmethode. Es sind nämlich bei der üblichen Methode der Summierung jene zwei Formen für ein von inneren Kräften beeinflußtes endliches System zwar im ganzen äquivalent, nicht aber für willkürliche abgegrenzte Teile desselben. Wagner ist somit in einem Irrtum befangen, wenn er meint, daß $\Sigma r f(r)$ für das Gasinnere verschwinde, und damit entfällt auch sein gegen Sutherlands und Bakkers Ableitung vorgebrachter Einwand.

Das Gesagte dürfte zur Klarstellung der Sache genügen. Die Physiker, welche seit van der Waals' Abhandlung den von diesem Forscher eingeschlagenen Gedankengang sich angeeignet haben, sind dabei meistens mehr einem intuitiven physikalischen Gefühl, als ganz exakter mathematischer Überlegung gefolgt. Wir können mit Beruhigung konstatieren, daß sie von jener Intuition nicht irregeleitet worden sind.

Krakau, 15. November 1915.

(Eingegangen 25. November 1915.)

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

AUERBACH. F, Geschichtstafeln der Physik. V, 150 Seiten. 1910. M. 4.—, geb. M. 5.—.

Zeitschrift für die österreichischen Gymnasien: Das Buch, das mit vieler Sorgfalt und gutem Geschicke verfaßt ist, wird sich recht brauchbar erweisen, z. B. für Vorlesungen, zur Vorbereitung auf Prüfungen, zur Entscheidung historischer Fragen; dann wird auch das Buch — wie der Verfasser mit vollem Rechte bemerkt — für den, der in und zwischen den Zeilen zu lesen versteht, eine anregende und fesselnde Lektüre bilden. Wir wünschen dem sehr belangreichen Buche eine weite Verbreitung.

NAIRZ, O., Die elektrische Arbeitsübertragung. VII, 260 Seiten mit 144 Abb. 1909. Geb. M. 6.—.

Vorliegendes Buch wendet sich in erster Linie an den Laien und Lernenden, ohne mehr als die einfachsten Kenntnisse vorauszusetzen. Ohne viel Mühe sucht es ihm das Notwendige gründlich klar zu machen und ihn in die Lage zu bringen, Vorteile und Nachteile der einzelnen Systeme gegenüber einem gegebenen Fall abwägen zu können.

OSTWALD, W., Die Energie. 2. Aufl. 167 Seiten. 1912. Geb. M. 4.40.

Münchner Neueste Nachrichten: Erst kürzlich ist an dieser Stelle auf ein ähnliches Werk Ostwalds hingewiesen, in welchem er das Werden einer Wissenschaft schildert. In diesem neuesten Buch nun schildert er in gleich hervorragender Weise das Werden der Energie und des Lebens, das Walten der Energie in allen Lebens- und Umformungserscheinungen; und das mit einer Meisterschaft, in einer Sprache, die bewundernswert ist. Es ist eine Lust, ein solches Buch zu lesen.

HUGHES, ARTHUR LLEWELYN, Die Lichtelektrizität. Deutsch von Dr. Max Iklé. 192 Seiten mit 40 Figuren. 1915. M. 5.60, geb. M. 6.40.

Es handelt sich hier um die Übersetzung eines amerikanischen Buches, das eine sehr geschickte Zusammenfassung der neuesten Forschungen enthält, die auf diesem modernsten Gebiete der Physik angestellt worden sind.

Da seit 5 Jahren keine vollständige Zusammenfassung über den behandelten Gegenstand erschienen ist, inzwischen aber erhebliche Fortschritte auf dem Gebiete erzielt worden sind, dürfte die Übersetzung Anklang finden. Der Verfasser hat dabei alle Formen der Ionisation durch Licht, sei es in festen, in flüssigen oder in gasförmigen Körpern, in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen.

REIS, PAUL, Elemente der Physik, Meteorologie und mathematischen Geographie. Hilfsbuch für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Mit zahlreichen Übungsfragen und -Aufgaben. 7., vollständig umgearbeitete Auflage. Herausgegeb von Ed. Penzold. Mit 435 Textfig. X, 419 S. 1905. M. 4.80

HOPPE, FRITZ, Wie stellt man Projekte, Kostenanschläge und Betriebskostenberechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen auf? 6. vollständig umgearbeitete Auflage. X, 580 Seiten mit 290 Abbild. 1914. Geb. M. 8.—.

Nach wenigen Jahren macht sich wieder eine neue, die 6. Auflage dieses Buches notwendig, das beste Zeichen, daß ein Bedürfnis nach einem derartigen Ratgeber für den Akquisiteur und den projektierenden Ingenieur vorliegt und daß das Buch diesem Bedürfnisse auch gerecht wird. Der erste Teil gibt einen Wegweiser, wie man Projekte und elektrische Licht- und Kraftanlagen aufstellt. Der zweite und dritte Teil enthält Rechnungen von Betriebskosten und Rentabilitäten, der fünfte Teil Durchschnittspreise für die einzelnen Teile elektrischer Anlagen usw., sowie über die Montagekosten. Tabellen und Sachregister bilden den Schluß.

Die neue Auflage enthält ganz wesentliche Veränderungen und Vervollständigungen, unnötiger Ballast ist entfernt. Die Zahl der Abbildungen ist wesentlich vermehrt.

RIES, CHR., Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Versuchsergebnisse, Theorien und Literatur. IV, 258 Seiten mit 62 Abb. 1909. Geb. 5.—.

Der Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, eine Gesamtdarstellung der elektrischen und magnetischen Wirkungen des Lichtes zu geben; die Arbeiten über die verschiedenen Arten lichtelektrischer Erscheinungen haben sich besonders in den letzten Jahren derartig gehäuft, daß eine übersichtliche Zusammenstellung aller wesentlichen Versuchsergebnisse und der gesamten Literatur manchem nicht unerwünscht sein dürfte.

SNYDER, CARL, Das Weltbild der modernen Naturwissenschaft nach den Ergebnissen der neuesten Forschungen. Autorisierte deutsche Übersetzung von Hans Kleinpeter. 2. Aufl. XII, 306 Seiten. Mit 16 Porträts. 1907. M. 5.60, geb. M. 6.60.

Zeitschrift für den physik. und chem. Unterricht: Das Buch ist schon als eine zusammenfassende Übersicht über die neuesten Forschungen von Interesse. Es behandelt in populärer Form und zugleich mit sachlicher Genauigkeit die Lehre von den Strahlungen usw. Noch interessanter, weil bei uns weniger bekannt, sind die Forschungen amerikanischer Physiologen (Loeb, Matthews) über die Einwirkung anorganischer Agentien auf die Lebensvorgänge, so die Befruchtung von Seeigeleiern durch Magnesiumchlorid u. a. m. Die letzten Kapitel des Buches behandeln die Grundlagen der Serumpathologie und die Erfindung der drahtlosen Telegraphie. Alles in allem ein Buch, das über die Probleme, die die heutige Wissenschaft beschäftigen, die mannigfachste Belehrung bietet.